

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : D21H 17/28, 17/44, 17/45, 21/10, C08L 3/02, 3/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/60167
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02567		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	12. Oktober 2000 (12.10.00)
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 2000 (23.03.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 15 157.1 1. April 1999 (01.04.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). STANGE, Andreas [DE/DE]; Tannhäuserring 36, D-68199 Mannheim (DE). DIEHL, Kurt [DE/DE]; Güterbahnhofstrasse 1, D-67251 Freinsheim (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, D-67117 Limburgerhof (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: MODIFYING STARCH WITH CATIONIC POLYMERS AND USE OF THE MODIFIED STARCHES AS DRY-STRENGTH AGENT

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERUNG VON STÄRKE MIT KATIONISCHEN POLYMEREN UND VERWENDUNG DER MODIFIZIERTEN STÄRKEN ALS TROCKENVERFESTIGUNGSMITTEL FÜR PAPIER

(57) Abstract

The invention relates to a method for modifying starch by heating the starch in an aqueous medium to temperatures greater than the pasting temperature of the starch in the presence of (a) a polymer cationization agent selected from the group consisting of polymers with molecular weights up to 1 million containing vinylamine units, polyethylene imines, polydiallyldimethylammonium chlorides, condensates of dimethylamine with epichlorohydrin or dichloroalkanes, condensates of dichloroethane and ammonia and mixtures of the above mentioned compounds, and (b) polymer dehydrators for paper selected from the group consisting of water-soluble, crosslinked polyamidoamines that are optionally grafted with ethylene imine, polymers with molecular weights of greater than 1 million containing acrylamide and/or methacrylamide units, polymers with molecular weights of greater than 1 million containing vinylamine units and mixtures of said compounds. The invention also relates to the reaction products obtained by the inventive method and the use of the reaction products as dry-strength agents in the production of paper, board and paperboard.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Modifizierung von Stärke durch Erhitzen von Stärke in wässrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Gegenwart von (a) einem polymeren Kationisierungsmittel aus der Gruppe der Vinylamineinheiten, enthaltenden Polymeren mit Molmassen bis zu 1 Million, Polyethylenimine, Polydiallyldimethylammoniumchloride, Kondensate von Dimethylamin mit Epichlorhydrin oder Dichloroalkanen, Kondensate aus Dichlorethan und Ammoniak und Mischungen der genannten Verbindungen und (b) polymeren Entwässerungsmitteln für Papier aus der Gruppe der wasserlöslichen, vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls mit Ethylenimin gepropft sind, Acrylamid- und/oder Methacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren mit Molmassen von mehr als 1 Million, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Molmassen von mehr als 1 Million und Mischungen der genannten Verbindungen, die so erhältlichen Umsetzungsprodukte sowie Verwendung der Umsetzungsprodukte als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Modifizierung von Stärke mit kationischen Polymeren und Verwendung der modifizierten Stärken als Trockenverfestigungsmittel für Papier.

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Stärke durch Erhitzen von Stärke mit wenigstens einem kationischen Polymer in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleistungstemperatur der Stärke, die nach dem Verfahren erhältlichen modifizierten Stärken sowie die Verwendung der modifizierten Stärken als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

15

In Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1979, Bd. 17, S. 581 ff. wird allgemein die Verwendung von aufgeschlossenen, wasserlöslichen Stärken und von wasserlöslichen Stärkederivaten als Hilfsstoffe für die Papierherstellung, insbesondere zur Erhöhung der Festigkeit des Papiers beschrieben. Dabei ist jedoch die Retention der gelösten Stärken im Papier gering, was zu einer starken Belastung der Abwässer führt.

25 Die US-A-3,467,608 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke durch Erhitzen einer wäßrigen Stärkeaufschlammung unter Zusatz eines Polyalkylenimins, wie z.B. Polyethylenimin, oder eines Polyalkylenpolyamins, wie z.B. Polyethylenpolyamin, wobei das Molekulargewicht des zur Modifizierung 30 verwendeten Polymers mindestens 50000 beträgt. Bezogen auf den Feststoffgehalt enthält das Reaktionsgemisch 0,5 bis 40 Gew.-% des Polymerisats und 60 bis 99,5 Gew.-% Stärke. Dabei wird auch allgemein die Möglichkeit der Verwendung von durch Hydrolyse, 35 Oxidation, Veresterung und Veretherung erhältlichen modifizierten Stärken beschrieben. Die resultierenden kationischen Stärkederivate werden als Flockungsmittel verwendet.

Die US-A-4,097,427 beschreibt ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke, wobei eine wäßrige Stärkeaufschlammung unter alkalischen Reaktionsbedingungen mit einem wasserlöslichen Polymer, das 40 quaternäre Ammoniumgruppen enthält, in Gegenwart eines Oxidationsmittels umgesetzt wird. Dabei werden ausschließlich unmodifizierte oder gering abgebaute Stärken zur Modifizierung verwendet, bevorzugt Mais- und Tapiokastärke. Die quaternäre Ammoniumgruppen 45 enthaltenden Polymere werden ausgewählt unter Polymeren mit Epichlorhydrineinheiten, quaternisierten Polyethyleniminen, quaternisierten Diallyldialkylaminpolymeren etc. Als Oxidationsmit-

tel werden z.B. Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Ozon oder tert.-Butylhydroperoxid verwendet. Der pH-Wert der Stärkeschlammung wird mit wasserlöslichen Basen auf etwa 8 eingestellt. Die so hergestellten, modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Bei diesem Verfahren wird das Abwasser jedoch durch einen sehr hohen CSB-Wert (CSB=chemischer Sauerstoffbedarf) belastet.

10 Aus der US-A-4,146,515 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischer Stärke bekannt, die für die Oberflächenleimung und Beschichtung von Papier- und Papierprodukten verwendet wird. Gemäß diesem Verfahren wird eine wäßrige Anschlammung von oxidiertem Stärke zusammen mit einem kationischen Polymeren in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere kommen Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Ethylenchlorid und Ammoniak sowie quaternisiertes Polyethylenimin in Betracht.

20 Aus der DE-A-3719480 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton bekannt, wobei man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke in wäßrigem Medium in Gegenwart von Polyethylenimin auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhalten wird.

Aus der EP-A-0282761 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton bekannt, wobei man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit Polyvinylamin in wäßriger Lösung auf Temperaturen von 70 bis 110°C erhältlich ist.

Nach dem aus der EP-A-0301372 bekannten Verfahren zur Herstellung von trockenfest ausgerüstetem Papier verwendet man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung, die man durch Erhitzen von enzymatisch abgebauter Stärke und kationischen Polymeren wie Polyvinylaminen bei Temperaturen bis zu 170°C erhält.

40 Aus der US-A-4880497 und der US-A-4978427 ist die Herstellung von Papier mit hoher Trocken- und Naßfestigkeit bekannt, wobei man entweder auf die Oberfläche des Papiers oder zum Papierstoff vor der Blattbildung ein hydrolysiertes Copolymerisat als Verfestigungsmittel zusetzt, das durch Polymerisieren von N-Vinylformimid und ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Vinylacetat oder Alkylvinylether und Hydrolysieren von 30 bis 100 mol.-% der Formylgruppen des Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen er-

hältlich ist. Aus der WO-A-96/135525 ist ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, Diamino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten, in wäßrigem Medium bei Temperaturen von 115 bis 180°C unter erhöhtem Druck 5 bekannt, wobei nur ein geringfügiger Abbau der Stärke stattfindet.

Aus der WO-A-98/31711 ist ein Verfahren zur Modifizierung von Stärke bekannt, wobei man beispielsweise eine anionische Stärke 10 mit einem kationischen Polymer, z.B. Polyvinylamin, bei Temperaturen von 80 bis 220°C in wäßrigem Medium umsetzt. Die so erhältlichen wäßrigen Lösungen werden als Trocken- und Naßverfestigungsmittel sowie als Entwässerungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton verwendet.

15 Die WO-A-98/45536 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe von Stärken, die in wäßrigem Medium in Gegenwart von kationischen Polymeren aufgeschlossen werden. Dem Papierstoff wird außerdem 20 ein kationisches Polymer als Retentionsmittel für Stärke zugesetzt. Aufgrund der höheren Retention wird ein geringerer CSB-Wert im Maschinenabwasser erreicht.

Bei allen oben angegebenen Verfahren, bei denen eine kationisch 25 modifizierte Stärke als Trockenverfestigungsmittel dem Papierstoff zugesetzt wird, tritt jedoch bei der Blattbildung eine unerwünschte Erniedrigung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Papierstoffs ein, die bei Einsatz von höheren Stärkemengen besonders ausgeprägt ist.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, modifizierte Stärke zur Verfügung zu stellen, die bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton außer einer erhöhten Retention von Stärke im Papier gegenüber den bekannten kationisch modifizierten 35 Stärken eine höhere Entwässerungsgeschwindigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Modifizierung von Stärke durch Erhitzen von Stärke mit wenigstens einem kationischen Polymer in wäßrigem Medium auf Temperaturen 40 oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke, wenn man die Modifizierung der Stärke in Gegenwart von.

(a) einem polymeren Kationisierungsmittel aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit Molmassen bis zu 45 1 Mio., Polyethylenimine, Polydiallyldimethylammoniumchloride, Kondensate von Dimethylamin mit Epichlorhydrin oder

Dichloralkanen, Kondensate aus Dichlorethan und Ammoniak und Mischungen der genannten Verbindungen und

(b) polymeren Entwässerungsmitteln für Papier aus der Gruppe der
5 wasserlöslichen, vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls mit Ethylenimin gepropft sind, Acrylamid- oder Methacrylamideinheiten enthaltenden nichtionischen oder kationischen Polymeren mit Molmassen von mehr als 1 Mio., Vinylaminoeinheiten enthaltenen Polymerisaten mit Molmassen von mehr
10 als 1 Mio. und Mischungen der genannten Verbindungen

durchführt. Gegenstand der Erfindung sind außerdem die Umsetzungsprodukte von Stärke mit kationischen Polymeren, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

15 Man kann sämtliche Stärken nach dem erfindungsgemäßen Verfahren modifizieren, z.B. native Stärken, oxidierte native Stärken, Stärkeether, Stärkeester, oxidierte Stärkeether, oxidierte Stärkeester, kationische modifizierte Stärken oder amphotere
20 Stärken.

Als native Stärken können Stärken aus der Gruppe Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiostärke, Sagostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke oder Mischungen der
25 genannten nativen Stärken eingesetzt werden. Es können auch Stärken verwendet werden, die einen Amylopektингehalt von mindestens 80 Gew.-% haben. Solche Stärken können beispielsweise durch Stärkefraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus solchen Pflanzen gewonnen werden, die praktisch
30 reine Amylopektinstärke produzieren, wie in Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Behr's-Verlag 1984, Seite 157-160 beschrieben. Stärken mit einem Amylopektингehalt von mindestens 80 Gew.-% sind im Handel erhältlich. Sie werden im allgemeinen als Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke oder Wachsweizenstärke
35 bezeichnet.

Neben den nativen Stärken eignen sich auch hydrolytisch oder enzymatisch abgebaute Stärken, beispielsweise Dextrine, wie Weiß- oder Gelbdextrine und Maltodextrine, oder oxidierte Stärken, wie
40 z.B. Dialdehydstärke. Weiterhin sind chemisch modifizierte Stärken, z.B. mit anorganischen oder organischen Säuren veresterte, insbesondere phosphatierte und acetylierte Stärken sowie mit organischen Halogenverbindungen, Epoxiden oder Sulfaten veretherte Stärken geeignet. Stärken und Verfahren zu ihrem Abbau und ihrer
45 chemischen Modifizierung werden in Ullmann's Encyclopedia of In-

dustrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A25, S. 2 ff beschrieben, wo-
rauf hier Bezug genommen wird.

Die Oxidation von Stärken ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 beschrieben. Solche oxidierten Stärken können durch vielfältige Reaktionen hergestellt werden. Bei der Oxidation werden hierbei z.B. OH- oder Aldehydfunktionen in Carbonsäurefunktionen überführt. Diese Oxidation kann auch unter C₂-C₃-Bindungsbruch erfolgen. Zur Herstellung von 10 oxidierten Stärken können alle schon erwähnten nativen Stärken verwendet werden.

Die anionische Modifizierung von Stärke ist in Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Behr's-Verlag, 1984, S. 179 bis 185 beschrieben. Im allgemeinen handelt es sich bei der anionischen Modifizierung um eine Umsetzung der Stärke mit α-Halogen-carbonsäuren, bevorzugt Chloressigsäure, und deren Salze oder um eine Veresterung der Stärke mit anorganischen oder organischen Säuren als anionischem Modifizierungsmittel, wobei bevorzugt 20 zwei- oder mehrwertige Säuren verwendet werden. Für die anionische Modifizierung geeigneten Säuren sind z.B. Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäuren, phosphorige Säure, Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, Thioschwefelsäure, Orthokiesel, Metakieselsäure, Pyrokieselsäure, Polykieselsäuren, Orthoborsäure, Metaborsäure, Polyborsäuren, O-Ester der Dithiokohlensäure (Xanthogensäuren), Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Apfelsäure, Zitronensäure etc. und deren Salze. Der Veresterungsgrad der so erhaltenen anionisch modifizierten Stärken beträgt im allgemeinen etwa 0,01 bis 100 Mol.-%, bevorzugt 30 0,1 bis 50 Mol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Mol.-%, bezogen auf die freien Hydroxylgruppen in der zur Modifizierung verwendeten Stärke. Dabei können mehrbasige Säuren auch mehrfach verestert sein. Vorzugsweise verwendet man für das erfindungsgemäße Verfah- 35 ren oxidierte Stärken.

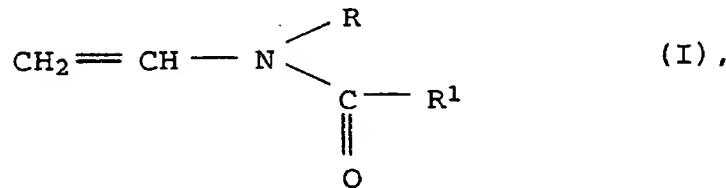
Besonders bevorzugt eingesetzte Stärken sind durch Oxidation von nativer Stärke hergestellte Dialdehydstärken sowie anionische Stärken. Die anionischen Stärken weisen vorzugsweise Carboxyl-, 40 Phosphat- oder Sulfatgruppen oder jeweils die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Gruppen auf. Besonders bevorzugt setzt man als anionische Stärke Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Stärke aus Kartoffeln, Mais, Weizen oder Tapioka ein. Besonders bevorzugt eingesetzte Stärken sind native Kartoffel- 45 stärke, oxidierte Kartoffelstärke und oxidierte Maisstärke. Die oxidierten Stärken enthalten Carboxyl- oder Carboxylatgruppen als

anionische Gruppen. Der Substitutionsgrad der anionischen Stärken beträgt beispielsweise 0,0001 bis 0,3 D.S.

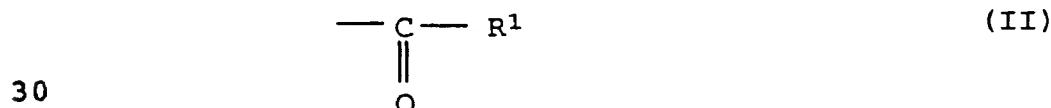
Mindestens eine Stärke oder eine Mischung von mehreren Stärken 5 wird erfindungsgemäß in wäßrigem Medium in Gegenwart von

- (a) mindestens einem polymeren Kationisierungsmittel und
- (b) mindestens einem polymeren Entwässerungshilfsmittel für Pa-
10 pier erhitzt.

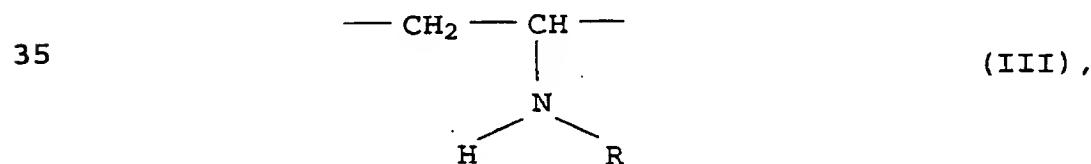
Geeignete Polymere Kationisierungsmittel sind beispielsweise Vinylamineinheiten enthaltende Polymere mit Molmassen bis zu 1 Mio. Polymerisate dieser Art werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel
15



in der R, R¹=H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet, allein oder in Gegenwart von anderen damit copolymerisierbaren Monomeren und Hy-
25 drolyse der entstehenden Polymerisate mit Säuren oder Basen unter Abspaltung der Gruppierung



und unter Bildung von Einheiten der Formel



40 in der R die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, hergestellt.

Geeignete Monomere der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sek.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid. Vorzugsweise setzt

man bei der Herstellung von Polymeren, die Einheiten der Formel (III) einpolymerisiert enthalten, N-Vinylformamid ein.

Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (III) 5 enthalten, haben z.B. K-Werte von 15 bis 150, vorzugsweise 30 bis 150, bestimmt nach H. Fikentscher in wässriger Lösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%. Copolymerisate der Monomeren (I) enthalten beispielsweise

10

- 1) 99 bis 1 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel (I) und
- 2) 1 bis 99 Mol-% andere, damit copolymerisierbare mono-
ethylenisch ungesättigte Monomere,

15 wie beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylsäure sowie deren
20 Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder mit Glykol- bzw. Polyglykolestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxy-
25 ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molgewichts von 1.500 bis 10.000. Weiterhin sind geeignet die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Amino-
30 alkoholen, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat.
35 Die basischen Acrylate werden in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat,
40 Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Außerdem eignen sich als Comonomere 2) ungesättigte Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen wie z.B. N-Methyl-
45 acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethyl-acrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid.

Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

5

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternarisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

Außerdem kommen als Comonomere 2) Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 20 Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfo-propylester in Frage.

Die Copolymerisate umfassen außerdem Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere, die Vinylamineinheiten enthalten, sind hydrolysierte Copolymerisate aus

30 1) N-Vinylformamid und

2) Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon sowie hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann je nach Hydrolysebedingung neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei z.B. Amid-, Amidin- und/oder Carboxylgruppen entstehen. Die hydrolysierten Poly-N-vinylformamide können gegebenenfalls bis zu 20 Mol-% an Amidinstrukturen enthalten, die durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen im Polyvinylamin oder durch Reaktion einer Formamidgruppe mit einer benachbarten Amingruppe entstehen. Der Hydrolysegrad der N-Vinylformamidein-

heiten in den Homo- und Copolymerisaten beträgt vorzugsweise 75 bis 100 %. Die Molmasse der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, die als Kationisierungsmittel für Stärke eingesetzt werden, beträgt bis zu 1 Million und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 10000 bis 500000 (bestimmt durch Lichtstreuung).

Als kationische Polymere kommen weiterhin Ethylenimin-Einheiten einpolymerisiert enthaltende Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyethylenimine, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid, Ethylendichlorid, Butylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, erhältlich sind. Solche Polyethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wässriger Lösung eine Viskosität von 500 bis 33.000, vorzugsweise 1.000 bis 31.000 mPa·s (gemessen nach Brookfield bei 20°C und 20 UpM).

Weiterhin kommen als Kationisierungsmittel für Stärke Poly-Diallyldimethylammoniumchloride in Betracht. Polymerisate dieser Art sind bekannt. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Die Molmasse der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt mindestens 50000, vorzugsweise 50000 bis 500000 (bestimmt durch Lichtstreuung).

Außerdem eignen sich als Kationisierungsmittel für Stärke Kondensate von Dimethylamin mit Epichlorhydrin oder Dichloralkanen wie 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und/oder 1,6-Dichlorhexan, oder Kondensate aus 1,2-Dichlorethan und Ammoniak. Die genannten Kondensate sind wasserlöslich und haben beispielsweise Molmassen bis zu 1 Million, vorzugsweise 50000 bis 500000.

Für die Modifizierung der Stärke benötigt man neben den oben beschriebenen polymeren Kationisierungsmitteln die als Gruppe (b) bezeichneten Polymeren Entwässerungsmittel für Papier.

Polymere Entwässerungsmittel sind beispielsweise Polyamidoamine, die gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropft sind. Solche Polymere werden z.B. in der US-A 4 144 123 beschrieben. Die Polyamidoamine werden beispielsweise durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül

enthalten, hergestellt. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebazinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und 5 Adipinsäure einsetzen. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine.

Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, sind beispielsweise Diethylentriamin, 10 Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-Aminopropylethylendiamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Polyamidoamine werden vorzugsweise durch Kondensation 15 von Dicarbonsäuren und Polyaminen in Substanz hergestellt. Die Kondensation kann jedoch gegebenenfalls auch in inerten Lösemitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen wird üblicherweise in dem Temperaturbereich von beispielsweise 100 bis 220°C durchgeführt, 20 wobei man das bei der Reaktion entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch zusätzlich in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden, z.B. in Gegenwart von Caprolactam. Pro Mol einer 25 Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen, gegebenenfalls auch tertiäre Stickstoffatome auf und sind in Wasser löslich.

30 Die oben beschriebenen Polyamidoamine können durch Propfen mit Ethylenimin modifiziert werden, indem man beispielsweise Ethylenimin in Gegenwart von Säuren (z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure) oder in Gegenwart von Lewis-Säuren (z.B. Bortrifluoridetheraten) auf die Polyamidoamine einwirken lässt. Beispielsweise 35 kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 Ethylenimin-Einheiten aufpropfen, d.h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man beispielsweise etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

40 Als polymere Entwässerungsmittel kommen außerdem Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Propfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin und anschließende Reaktion mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern herstellbar sind. Produkte dieser Art werden beispielsweise gemäß der Lehre der 45 oben genannten US-A-4 144 123 als Retentions-, Flockungs- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

Außer den in der US-A 4 144 123 beschriebenen Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen als mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern eignen sich α, ω -Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer aus der 5 EP-B-0 025 515 bekannt sind.

Andere geeignete Vernetzer für die Reaktion mit Polyamidoaminen, die gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropft sind, sind z.B. α, ω -oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 10 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole 15 Glycerin, ethoxilierte oder propoxilierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder propoxilierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der DE-A-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Iso- 20 cyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind bekannt, vgl. beispielsweise DE-A-4 028 285, sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder 25 substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung zu verwenden.

Vorzugsweise kommen halogenfreie Vernetzer in Betracht, z.B. Di- 30 oder Polyepoxyde, Ethylencarbonat und/oder Propylencarbonat. Die Umsetzung mit den Vernetzern wird so geführt, daß man wasserlösliche Produkte erhält, die beispielsweise als 10 gew.-%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 50 bis 5000, vorzugsweise 100 bis 2000 mPas bei 20°C haben.

35 Weitere geeignete Polymere Entwässerungsmittel sind Acrylamid- und/oder Methacrylamideinheiten enthaltende nichtionische oder kationische Polymere mit Molmassen von mehr als 1 Mio. Solche hochmolekularen Polymere werden üblicherweise bei der Papierherstellung als Entwässerungs- und Retentionsmittel verwendet. Bevorzugt angewendete Polymere dieser Art sind beispielsweise hochmolekulare Polyacrylamide bzw. hochmolekulare Polymethacrylamide sowie die Copolymeren von Acrylamid und Methacrylamid mit copolymerisierbaren Monomeren. Geeignete Entwässerungsmittel sind beispielsweise Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.-% Acrylamid und/ 40 oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin. Die Copolymerisate können weiterhin 45

durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren wie Styrol, N-Vinylformamid, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren sowie 5 deren Ester, Amide und Nitrile, Natriumvinylsulfonat, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.-% modifiziert werden. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation eingesetzt. 10 Beispielsweise kann man als Entwässerungsmittel Copolymerivate einsetzen, die

- 1) 70 bis 97 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
- 2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin, 15 Salze dieser Monomeren und/oder mit Alkylierungsmittel quaternisiertes N-Vinylimidazolin bzw. N-Vinyl-2-methylimidazolin und
- 3) 1 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol

20 einpolymerisiert enthalten. Diese Copolymerivate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren 1), 2) und 3) nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Sie haben Molmassen von > 1 Million, vorzugsweise 1,2 bis 30 Millionen.

25 Als hochmolekulare kationische Polymerivate kommen des weiteren Copolymerivate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage, z.B. Copolymerivate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basi- 30 sche Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen. Diese Copolymeren haben z.B. bei einem pH-Wert von 4,5 eine 35 Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Geeignete Entwässerungsmittel sind auch hochmolekulare Copolymerivate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethacrylamidchlorid, 45 Trimethylammoniummethacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethacrylamidmethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethacrylamidmethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethacrylamidethosul-

fat, Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammoniumpropylacrylamidethosulfat. Bevorzugtes 5 Comonomer ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid. Die Molmasse dieser Polymeren liegt ebenfalls oberhalb von 1 Million.

Als hochmolekulare Polymere Entwässerungsmittel kommen außerdem Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate in Betracht, die Mol- 10 massen von mehr als 1 Mio. haben. Diese Polymeren können die gleiche prozentuale Zusammensetzung haben wie die unter (a) ge- nannten Polymeren Kationisierungsmittel von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten. Der Unterschied liegt im höheren Mo- 15 lekulargewicht der Polymeren (b). Bevorzugt eingesetzte hochmole- kulare Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind beispiels- weise hochmolekulare hydrolysierte Poly-N-Vinylformamide mit ei- 20 nem Hydrolysegrad von 20 bis 100, vorzugsweise 75 bis 100 %. Wei- tere bevorzugte Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind hy- drolysierte Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Vinylformiat, 25 Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon. Der Hydrolysegrad dieser Polymeren beträgt beispielsweise 2 bis 100 und vorzugsweise 30 bis 95 Mol.-%. Die Molmasse dieser Gruppe von Polymeren mit ebenfalls oberhalb von 1 Mio., z.B. in dem Be- reich von 1,2 bis 30 Mio., vorzugsweise 1,5 Mio. bis 15 Mio.

25 Um eine Stärke oder eine Mischung von Stärken erfindungsgemäß zu modifizieren, wird beispielsweise eine wäßrige Suspension minde- stens einer Stärkesorte mit einem kationischen Polymeren Kationi- sierungsmittel der Gruppe (a) und einem Polymeren Entwässerungs- 30 mittel für Papier der Gruppe (b) bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhitzt. Beim Erhitzen von wäßrigen Stärkesuspensionen in Gegenwart von Polymeren der Grup- pen (a) und (b) erfolgt zunächst der Aufschluß der Stärke. Hier- unter versteht man die Überführung der festen Stärkekörner in 35 eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen (Helix-Bildung, intramolekulare Wasserstoffbrücken usw.) aufgehoben werden, ohne daß es zu einem Abbau von den die Stärke aufbauenden Amylose- und/oder Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder Glucose kommt. Die wäßrigen Stärkesuspensionen werden vorzugsweise in Ge- 40 genwart mindestens eines polymeren Kationisierungsmittels (a) und mindestens eines polymeren Entwässerungsmittels für Papier (b) auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhitzt. Diese Temperaturen liegen beispielsweise in dem Bereich von 80 bis 180, vorzugsweise 105 bis 170°C. Bei Temperatu- 45 ren von 105 bis 170°C wird die Stärke unter erhöhtem Druck erhitzt. Beim Erhitzen der Stärke in wäßriger Suspension wird die Stärke zu mindestens 90, vorzugsweise zu mehr als 90 Gew.-% auf-

geschlossen und mit den beiden unterschiedlichen Typen von Polymeren modifiziert. Die Umsetzung der Stärke mit den Polymeren (a) und (b) erfolgt vorzugsweise unter erhöhtem Druck in einem Jet-Kocher bei Temperaturen von 115 bis 150°C innerhalb von 0,01 Sek. 5 bis 30 Min. Bei der Umsetzung in einem Jet-Kocher wird das Reaktionsgemisch einer Scheerung unterworfen. Falls man die Umsetzung jedoch in einem Röhrautoklaven durchführt, röhrt man das Reaktionsgemisch beispielsweise mit 100 bis 2000, vorzugsweise 200 bis 1000 U/min. Die Reaktion kann praktisch in allen Apparaturen 10 durchgeführt werden, in denen Stärke in der Technik aufgeschlossen wird, vorzugsweise in Druckdicht ausgelegten Rührbehältern oder vorzugsweise in Jet-Kochern. Bei einer Reaktion in einem Röhrautoklaven betragen die Verweilzeiten des Reaktionsgemisches bei den in Betracht kommenden Reaktionstemperaturen beispielsweise 15 Min. bis 2 Stunden, vorzugsweise 15 bis 60 Min.

Die Modifizierung der Stärke kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man zunächst eine wäßrige Stärke-Suspension durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur 20 der Stärke aufschließt, dann - ebenfalls bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke - die polymeren Kationisierungsmittel (a) zusetzt und einwirken läßt und danach das polymere Entwässerungsmittel für Papier (b) zufügt, das so erhaltene Reaktionsgemisch bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke beispielsweise 1 Sek. bis 30 Min. reagieren läßt und das Reaktionsgemisch danach abkühlt. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man eine bereits aufgeschlossene Stärke in wäßriger Lösung zunächst mit einem polymeren Entwässerungsmittel (b) bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke behandelt (z.B. 1 Sek. bis 1 Std.) und dann ein polymeres Kationisierungsmittel (a) zugibt und das Reaktionsgemisch ebenfalls 1 Sek. bis 1 Std. bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke reagieren läßt. Bevorzugt ist jedoch eine Arbeitsweise, bei der man eine wäßrige Suspension 30 von Stärke in einem Jet-Kocher bei Temperaturen von 115 bis 150°C 0,01 Sek. bis 30 Min. in Gegenwart der Polymeren (a) und (b) aufschließt und gleichzeitig modifiziert. Die Polymeren (a) und (b) können dabei der Stärkesuspension in Form einer Mischung oder getrennt zugesetzt werden. Ebenso ist es möglich, die Polymeren (a) 35 und (b) nacheinander in die Reaktionszone des Jet Kochers zu dosieren.

Die Konzentration an Stärke in der wäßrigen Stärkesuspension beträgt beispielsweise 2 bis 15, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-%. Pro 45 100 Gew.-Teile der zur Modifizierung eingesetzten Stärke verwendet man beispielsweise 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-Teile eines polymeren Kationisierungsmittels (a) und 0,01 bis 2,

vorzugsweise 0,1 bis 0,9 Gew.-Teile eines polymeren Entwässerungsmittels (b). Man erhält wässrige Lösungen von modifizierten Stärken, die z.B. bei einer Feststoffkonzentration von 2 Gew.-% eine Viskosität von 10 bis 500, vorzugsweise 50 bis 200 mPas haben, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 U/min und einer Temperatur von 40°C. Der pH-Wert der Reaktionsmischungen liegt beispielsweise in dem Bereich von 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8.

10 Die so erhältlichen modifizierten Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton verwendet. Sie werden beispielsweise dem Papierstoff in Mengen von 0,5 bis 8,0, vorzugsweise 1,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Bei der Papierherstellung kann 15 man in Gegenwart der sonst üblichen Prozesschemikalien arbeiten, z.B. zusätzlich zu den Trockenverfestigungsmitteln noch ein Leimungsmittel einsetzen oder auch ein Retentionsmittel verwenden. Als Retentionsmittel kommen beispielsweise hochmolekulare Polyacrylamide oder hochmolekulare Poly-N-Vinylformamide mit einem 20 Hydrolysegrad von 25 bis 100 % in Betracht. Die Molmassen der Retentionsmittel betragen üblicherweise mehr als 1 Mio., z.B. 1,5 bis 30 Mio.

Als Retentionsmittel für die erfindungsgemäß modifizierte Stärke 25 kann man auch sogenannte Mikropartikel-Systeme verwenden, wobei man zum Papierstoff ein hochmolekulares kationisches synthetisches Polymer zufügt, die gebildeten Makroflocken durch Scheren des Papierstoffs zerteilt und anschließend Bentonit zugibt. Dieses Verfahren ist beispielsweise aus der EP-A-0 335 575 bekannt. 30 Für ein solches Mikropartikelsystem kann man beispielsweise als hochmolekulare kationische Polymere mit Molmassen von > 1 Million eine Mischung aus einem Vinylamineinheiten enthaltendem Polymeren, z.B. Polyvinylamin und einem kationischen Polyacrylamid, z.B. einem Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylatmethochlorid einsetzen und nach der Scherstufe Bentonit zu- 35 setzen. Weitere bevorzugte Kombinationen von kationischen Polymeren als Retentionsmittel für erfindungsgemäß modifizierte Stärken sind Mischungen aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit Molmassen von > 1 Million und mit Ethylenimin gepfropften ver- 40 netzten Polyamidoaminen sowie Mischungen aus den genannten hochmolekularen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit Polyacrylamiden mit Molmassen von 2 Mio - 15 Mio.

Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Prozentangaben in den 45 Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C in wässriger Lösung bei einer

Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen der Polymeren wurden durch Lichtstreuung ermittelt. Die Viskositäten wurden in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 UpM gemessen.

5 Beispiele

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

Kationisierungsmittel I

10

Hydrolysierte Poly-N-Vinylformamid, das 95 Mol.-% Vinylamin-einheiten und 5 Mol.-% Vinylformamideinheiten enthielt, eine Molmasse von 120000 g/mol und eine Viskosität von 600 mPas in 7,8 gew.-%iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20°C und 15 einen pH-Wert von 7,0 hatte. Das Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisat wurde durch Hydrolyse eines Homopolymerisats von N-Vinylformamid eines K-Werts von 70 durch Einwirkung von wäßriger Natronlauge hergestellt.

20 Entwässerungsmittel I

Handelsübliches, mit Ethylenimin gepfropftes wasserlösliches Polyamidoamin aus Adipinsäure und einem Triamin, das mit einem Bis-chlorhydrinether vernetzt war (Polymin®SK).

25

Stärke I

Oxidierte Maisstärke, die Carboxylgruppen als anionische Gruppen aufwies. Der Substitutionsgrad dieser Stärke betrug 0,8 mmol/mol 30 (D.S. = $0,8 \times 10^{-3}$).

Beispiel 1

Man stellte zunächst eine 10 %ige wäßrige Suspension der Stärke I 35 her, gab 1,5 %, bezogen auf Stärke, des Kationisierungsmittels I und 0,4 % des Entwässerungsmittels I hinzu und führte die Mischung in einen Jet-Kocher. Sie wurde darin 1 Min. bei einer Temperatur von 130°C gehalten und danach ausgetragen. Man erhielt eine wäßrige Lösung einer modifizierten anionischen Maisstärke.

40

Vergleichsbeispiel 1

Eine 10%ige wäßrige Anschlämmung von Stärke I wurde mit 1,5 %, bezogen auf Stärke I, des Kationisierungsmittels I versetzt. Die 45 Mischung wurde anschließend in einem Jet-Kocher 1 Min. bei einer

Temperatur von 130°C gekocht. Man erhielt eine wäßrige Lösung einer mit dem Kationisierungsmittel I modifizierten Stärke I.

Beispiel 2

5

Auf einer Versuchspapiermaschine wurde bei einer Produktionsgeschwindigkeit von 50 m/Min. Papier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² hergestellt. Als Faserstoff diente ausgeschlagener handelsüblicher Liner mit einer Stoffkonzentration von 12 g/l und 10 einem pH-Wert von 7,0. Zu diesem Stoff fügte man, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, 2 % der gemäß Beispiel 1 hergestellten modifizierten Stärke und als Retentionsmittel eine Kombination aus 0,04 % Entwässerungsmittel I und 0,001 % eines handelsüblichen Polyacrylamids mit einer Molmasse von 5 Mio. Nachdem die 15 bildete Papierbahn die Pressepartie der Papiermaschine durchlaufen hatte, wurden Proben zur Bestimmung der Feuchte im Papier entnommen. Der Trockengehalt des Papiers betrug 66,4 %.

Außerdem wurden der Trockenberstdruck (nach DIN ISO 2758), der 20 Flachstauchwiderstand (CMT-Wert nach DIN EN 23035=ISO 3035) und die Trockenreißlänge (nach DIN ISO 1924) bestimmt. Der Trockenberstdruck betrug 223 Pa, der CMT-Wert 227 N und die Trockenreißlänge 5545 m.

25 Beispiel 3

Beispiel 2 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff 6 %, bezogen auf Feststoff, der nach Beispiel 1 hergestellten modifizierten Stärke dosierte. Nach Durchlaufen der 30 Pressenpartie der Papiermaschine betrug der Trockengehalt des Papiers 62,7 %. Das fertige Papier hatte einen Trockenberstdruck von 293 Pa, einen CMT-Wert von 268 N und eine Trockenreißlänge von 6371 m.

35 Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 2 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die dort verwendete modifizierte Stärke durch die nach dem Vergleichsbeispiel 1 erhaltene modifizierte Stärke ersetzte. Nach 40 durchlaufen der Pressenpartie betrug der Trockengehalt des Papiers 51,8 %. Das fertige Papier hatte einen Trockenberstdruck von 205 Pa, einen CMT-Wert von 199 N und eine Trockenreißlänge von 5261 m.

45 Vergleichsbeispiel 3

18

Das Beispiel 3 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die nach Vergleichsbeispiel 1 erhaltene modifizierte Stärke einsetzte. Die Papierherstellung mußte bei der vorgegebenen Geschwindigkeit der Papiermaschine abgebrochen werden, weil der Faserstoff nicht rasch genug entwässert wurde.

Wie die Beispiele 2 und 3 zeigen, ist gegenüber den Vergleichsbeispielen 2 und 3 eine höhere Dosierung von Stärke möglich, wobei man erfindungsgemäß eine bessere Entwässerung des Papierstoffs (höherer Trockengehalt des Papiers nach der Pressenpartie der Papiermaschine) erzielt und ein hohes Niveau für die Festigkeitswerte des Papiers erreicht.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung von Stärke durch Erhitzen von
5 Stärke mit wenigstens einem kationischen Polymer in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man die Modifizierung der Stärke in Gegenwart von
 - 10 (a) einem polymeren Kationisierungsmittel aus der Gruppe der Vinylamineinheiten, enthaltenden Polymeren mit Molmassen bis zu 1 Million, Polyethylenimine, Polydiallyldimethylammoniumchloride, Kondensate von Dimethylamin mit Epichlorhydrin oder Dichloralkanen, Kondensate aus
15 Dichlorethan und Ammoniak und Mischungen der genannten Verbindungen
- 20 und
 - (b) polymeren Entwässerungsmitteln für Papier aus der Gruppe der wasserlöslichen, vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropft sind, Acrylamid- und/oder Methacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren mit Molmassen von mehr als 1 Million, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Molmassen von mehr als 1
25 Million und Mischungen der genannten Verbindungen
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) als polymere Kationisierungsmittel Polyethylenimine und/ oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymere mit Molmassen bis zu 1 Million und
 - 35 b) als polymere Entwässerungsmittel wasserlösliche, mit Ethylenimin gepfropfte, vernetzte Polyamidoamine, Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate mit Molmassen von 1,2 bis 30 Millionen, kationische Polyacrylamide oder nichtionische Polyacrylamide, die jeweils Molmassen von
40 mindestens 1,5 Millionen haben, einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stärke eine native Stärke einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke ausgewählt ist aus der Gruppe der Stärkeether, Stärkeester, oxidiertes nativer Stärke, oxidierten Stärke-ether, oxidierten Stärkeester.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine anionische Stärke einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anionische Stärke Carboxyl-, Phosphat- oder Sulfatgruppen oder jeweils die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Gruppen enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Stärke Carboxyl- und/oder Carboxylat- gruppen enthaltende Stärke aus Kartoffeln, Mais, Weizen oder Tapioka einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn- zeichnet, daß man Stärke in wäßrigem Medium auf Temperaturen von 115 bis 170°C unter erhöhtem Druck erhitzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn- zeichnet, daß man das Erhitzen der Stärke mit mindestens einem polymeren Kationisierungsmittel und mindestens einem polymeren Entwässerungsmittel in einem Jetkocher bei Tempera- turen von 120 bis 150°C innerhalb von 0,01 sec. bis 30 Minu- ten durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekenn- zeichnet, daß man, bezogen auf 100 Gew.-Teile Stärke, 0,1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Kationisierungs- mittels (a) und 0,01 bis 2 Gew.-Teile mindestens eines Ent- wässerungsmittels (b) einsetzt.
11. Umsetzungsprodukte von Stärke mit kationischen Polymeren, da- durch gekennzeichnet, daß sie nach dem Verfahren der Ansprü- che 1 bis 10 erhältlich sind.
12. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 10 er- hältlichen Umsetzungsprodukte als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat ional Application No

PCT/EP 00/02567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/28 D21H17/44 D21H17/45 D21H21/10 C08L3/02
C08L3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 197 13 755 A (BASF AG) 8 October 1998 (1998-10-08) examples 1,7-11; table 1 ---	1-12
A	DE 197 01 524 A (BASF AG) 23 July 1998 (1998-07-23) page 9, line 5-8 page 8, line 39-43 ---	1-12
Y	US 5 859 128 A (MOFFETT ROBERT HARVEY) 12 January 1999 (1999-01-12) column 4, line 27-30 ---	4 1-3,5-12
A	US 3 854 970 A (AITKEN T) 17 December 1974 (1974-12-17) example 4 ---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2000

Date of mailing of the international search report

17/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02567

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"IMPROVING FINE PARTICLE RETENTION IN NEWSPRINT FORMATION" RESEARCH DISCLOSURE, GB, INDUSTRIAL OPPORTUNITIES LTD. HAVANT, no. 3347, 1 March 1993 (1993-03-01), page 206 XP000359905 ISSN: 0374-4353 * Gesamtes Dokument * ---	
A	WO 96 13525 A (BASF AG ; LINHART FRIEDRICH (DE); STANGE ANDREAS (DE); SCHUHMACHER) 9 May 1996 (1996-05-09) cited in the application examples 11,21,14,22,18,24; table 1 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02567

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19713755 A	08-10-1998	AU 7427598 A		30-10-1998
		WO 9845536 A		15-10-1998
		EP 0972110 A		19-01-2000
		ZA 9802842 A		20-01-1999
DE 19701524 A	23-07-1998	WO 9831740 A		23-07-1998
		EP 0951505 A		27-10-1999
US 5859128 A	12-01-1999	AU 1117799 A		24-05-1999
		AU 1117899 A		24-05-1999
		WO 9923155 A		14-05-1999
		WO 9923156 A		14-05-1999
		US 6048929 A		11-04-2000
		US 5928474 A		27-07-1999
		US 6033525 A		07-03-2000
US 3854970 A	17-12-1974	CA 1012140 A		14-06-1977
		US 3930877 A		06-01-1976
WO 9613525 A	09-05-1996	DE 4438708 A		02-05-1996
		AT 169032 T		15-08-1998
		AU 690752 B		30-04-1998
		AU 3746495 A		23-05-1996
		CA 2203931 A		09-05-1996
		DE 59503014 D		03-09-1998
		EP 0788516 A		13-08-1997
		ES 2119491 T		01-10-1998
		FI 971832 A		24-06-1997
		JP 10507790 T		28-07-1998
		NZ 294616 A		25-02-1999
		US 5851300 A		22-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02567

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 7	D21H17/28	D21H17/44	D21H17/45	D21H21/10
C08L3/04				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
IPK 7 D21H C08L				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Y	DE 197 13 755 A (BASF AG) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) Beispiele 1,7-11; Tabelle 1 ---	1-12		
A	DE 197 01 524 A (BASF AG) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 9, Zeile 5-8 Seite 8, Zeile 39-43 ---	1-12		
Y	US 5 859 128 A (MOFFETT ROBERT HARVEY) 12. Januar 1999 (1999-01-12) Spalte 4, Zeile 27-30 ---	1-3,5-12		
A	US 3 854 970 A (AITKEN T) 17. Dezember 1974 (1974-12-17) Beispiel 4 ---	---		
-/-				
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>	Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>"X" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
7. Juli 2000		17/07/2000		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Radke, M		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02567

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>"IMPROVING FINE PARTICLE RETENTION IN NEWSPRINT FORMATION" RESEARCH DISCLOSURE, GB, INDUSTRIAL OPPORTUNITIES LTD. HAVANT, Nr. 3347, 1. März 1993 (1993-03-01), Seite 206 XP000359905 ISSN: 0374-4353 * Gesamtes Dokument *</p> <p>---</p>	
A	<p>WO 96 13525 A (BASF AG ; LINHART FRIEDRICH (DE); STANGE ANDREAS (DE); SCHUHMACHER) 9. Mai 1996 (1996-05-09) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 11,21,14,22,18,24; Tabelle 1</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19713755 A	08-10-1998	AU	7427598 A	30-10-1998
		WO	9845536 A	15-10-1998
		EP	0972110 A	19-01-2000
		ZA	9802842 A	20-01-1999
DE 19701524 A	23-07-1998	WO	9831740 A	23-07-1998
		EP	0951505 A	27-10-1999
US 5859128 A	12-01-1999	AU	1117799 A	24-05-1999
		AU	1117899 A	24-05-1999
		WO	9923155 A	14-05-1999
		WO	9923156 A	14-05-1999
		US	6048929 A	11-04-2000
		US	5928474 A	27-07-1999
		US	6033525 A	07-03-2000
US 3854970 A	17-12-1974	CA	1012140 A	14-06-1977
		US	3930877 A	06-01-1976
WO 9613525 A	09-05-1996	DE	4438708 A	02-05-1996
		AT	169032 T	15-08-1998
		AU	690752 B	30-04-1998
		AU	3746495 A	23-05-1996
		CA	2203931 A	09-05-1996
		DE	59503014 D	03-09-1998
		EP	0788516 A	13-08-1997
		ES	2119491 T	01-10-1998
		FI	971832 A	24-06-1997
		JP	10507790 T	28-07-1998
		NZ	294616 A	25-02-1999
		US	5851300 A	22-12-1998